

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Numéro de publication:

0 116 483
A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21) Numéro de dépôt: 84400014.1

(22) Date de dépôt: 05.01.84

(51) Int. Cl.³: C 22 B 3/00
C 22 B 59/00, C 22 B 60/02
C 01 F 15/00, C 01 F 17/00
C 01 G 43/00

(30) Priorité: 17.01.83 FR 8300601

(43) Date de publication de la demande:
22.08.84 Bulletin 84/34

(84) Etats contractants désignés:
BE DE FR GB IT NL

(71) Demandeur: RHONE-POULENC CHIMIE DE BASE
25, quai Paul Doumer
F-92408 Courbevoie(FR)

(72) Inventeur: Rolliat, Alain
20, rue Duhesme
F-75018 Paris(FR)

(72) Inventeur: Sabot, Jean-Louis
1 Quater avenue Lesage
F-78600 Maisons Laffite(FR)

(74) Mandataire: Dubruc, Philippe et al,
RHONE-POULENC RECHERCHES Service Brevets Chimie
et Polymères 25, quai Paul-Doumer
F-92408 Courbevoie Cedex(FR)

(54) Procédé de récupération globale de l'uranium, de l'yttrium, du thorium et des terres rares contenus dans une phase organique.

(57) L'invention concerne un procédé de récupération globale de l'uranium, de l'yttrium, du thorium et des terres rares contenues dans une phase organique.

Ce procédé est caractérisé en ce que l'on met en contact cette phase organique avec un diluant miscible au moins partiellement à cette phase et un agent précipitant. On obtient une phase liquide et un précipité comprenant les éléments précités.

Ce procédé peut s'appliquer à la récupération de ces éléments à partir d'un acide phosphorique de voie humide.

EP 0 116 483 A1

PROCEDE DE RECUPERATION GLOBALE DE L'URANIUM, DE L'YTTRIUM
DU THORIUM ET DES TERRES RARES CONTENUS DANS UNE PHASE ORGANIQUE

La présente invention concerne un procédé de récupération
5 globale de l'uranium, du thorium, de l'yttrium et des terres rares
contenus dans une phase organique. Ce procédé peut notamment
s'utiliser pour la récupération des espèces précitées contenues
dans un acide phosphorique brut de voie humide.

On connaît déjà un procédé de récupération globale de ces
espèces à partir d'un solvant organique, notamment par la demande
10 de brevet européen N° 0026132. Cette demande de brevet décrit un
procédé dans lequel une solution aqueuse acide, par exemple un
acide phosphorique brut de voie humide, est mise en contact avec
une phase organique comprenant notamment un acide di(alkylphenyl)
phosphorique. Après séparation des phases, la phase organique est
15 réextraite au moyen d'une solution contenant de l'acide fluorhy-
drique et de l'acide phosphorique.

Cette réextraction est efficace mais elle présente un certain
nombre d'inconvénients.

Tout d'abord les coûts en réactifs peuvent être élevés. En
20 effet l'acide fluorhydrique et l'acide phosphorique passent en
partie dans la phase organique lors de la réextraction. Ceci
entraîne un abaissement de la concentration en ces acides dans la
boucle de circulation de la phase aqueuse de réextraction. Il est
donc nécessaire de prévoir une recharge importante des acides.

On a tenté de résoudre ce problème de consommation des réac-
tifs en prévoyant après l'étape de réextraction un lavage par une
solution aqueuse de la phase organique épuisée en espèces métal-
liques avant sa réintroduction dans la zone d'extraction de la
solution aqueuse acide initiale. La phase organique est alors
25 épuisée en acides phosphorique et fluorhydrique et la solution
aqueuse sortant de la zone de lavage est ensuite réunie à la
solution aqueuse de réextraction. Néanmoins, dans un tel cas les
concentrations en acides de la solution venant de la zone de lavage
sont en général inférieures à celle de la boucle de réextraction de
30 sorte que la réunion des deux solutions donne un courant appauvri
en acides. Il est alors nécessaire de prévoir une concentration de

ce courant et ceci entraîne une consommation d'énergie qui peut être aussi nuisible à l'économie du procédé.

Par ailleurs ce procédé fait appel à une technologie particulière permettant les séparations triphasiques. Les machines qui effectuent cette séparation sont chères, d'un entretien délicat et nécessitent d'être construites avec des matériaux présentant une très grande résistance à la corrosion par les acides fluorhydrique et phosphorique.

Le besoin s'est donc fait sentir de mettre au point un procédé de réextraction des espèces recherchées qui soit simple et économique dans sa mise en oeuvre industrielle.

Ce but est atteint par le procédé de l'invention, procédé de récupération globale des espèces uranium, yttrium, thorium et terres rares contenues dans une phase organique, qui est caractérisé en ce que l'on met en contact ladite phase organique avec au moins un diluant miscible au moins partiellement à cette phase et au moins un agent précipitant, ce par quoi on obtient au moins une phase liquide et un précipité comprenant les espèces précitées, que l'on sépare ensuite de la phase liquide.

Grâce à l'utilisation du diluant miscible, on obtient généralement un système à deux phases où la décantation se fait facilement dans un appareillage simple.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention seront mieux compris à la lecture de la description qui va suivre et des exemples concrets mais non limitatifs de mise en oeuvre du procédé de l'invention.

Le procédé de l'invention s'applique à toute phase organique comprenant de l'uranium, et/ou au moins un élément du groupe comprenant l'yttrium, le thorium et les terres rares. Cette phase organique peut avoir été chargée en ces espèces par mise en contact avec une phase aqueuse acide contenant ces espèces.

Cette phase aqueuse peut avoir différentes origines. Elle peut contenir un acide minéral fort tel que l'acide phosphorique, sulfurique, chlorhydrique et les espèces recherchées à l'état de traces.

Dans le cadre de la présente invention, on peut utiliser toute phase aqueuse acide du type des phases aqueuses acides de départ décrites dans la demande de brevet européen 0026132. Ainsi, cette

phase aqueuse peut être constituée par un acide phosphorique brut de voie humide. Ce peut être aussi la phase aqueuse obtenue par traitement par un acide minéral fort en solution aqueuse d'un phosphogypse résiduaire contenant les espèces précitées à l'état insoluble. Ce peut être par ailleurs le raffinat aqueux de l'extraction aux solvants d'un acide phosphorique de voie humide.

En ce qui concerne la phase organique, le procédé de l'invention peut s'appliquer notamment particulièrement bien à toute phase organique comprenant un extractant susceptible d'extraire des phases aqueuses acides précitées l'uranium et au moins un élément du groupe yttrium, thorium, terres rares.

On peut citer comme extractant utilisables dans le cadre de l'invention les esters alkylés, arylés, ou alkylarylés (mono ou dialkylarylés) des acides phosphoriques, phosphiniques et phosphoniques, ou les mélanges de ces esters. C'est ainsi que l'on pourra utiliser une phase organique à base d'acide di(ethyl-2-hexyl)phosphorique, d'acide mono(ethyl-2-hexyl)phosphorique, d'acide mono(octylphényl)phosphorique, d'acide di(octylphényl)phosphorique.

En outre, on peut aussi utiliser les extractants comportant au moins deux atomes de phosphore, notamment les extractants du type acide dialkylpyrophosphoriques, dialkyldiphosphoniques, dialkyldiphosphiniques ou leur mélange. On peut citer, par exemple, l'acide octylpyrophosphorique OPPA, notamment celui obtenu par action du pentoxyde de phosphore sur l'octanol, ou aussi l'acide didodécyl vinylène diphosphonique $(C_{12}H_{25}O)OHOP(CH_2CH_2)_2POH(C_{12}H_{25}O)$.

On peut bien entendu utiliser des mélanges des différentes catégories d'extractants décrits ci-dessus.

Bien entendu ces extractants peuvent être utilisés en combinaison avec un solvant organique inerte choisi parmi des hydrocarbures aromatiques ou aliphatiques, utilisés seuls ou en mélange. Comme solvant inerte on peut citer, par exemple, l'heptane, le dodécane, l'hexane et les coupes pétrolières du type kérosène, des composés aromatiques tels que, par exemple, le benzène, le toluène, l'éthylbenzène, le xylène et les coupes du type Solvesso (marque déposée de la Société EXXON) utilisés seuls ou en mélange.

De plus, la phase organique peut comprendre un agent solvatant (modifieur) choisi parmi des oxydes de trialkylphosphine, des

phosphinates d'alkyle, des phosphonates d'alkyle, des phosphates d'alkyle et des alkylsulfoxydes. On préfère utiliser dans la pratique l'oxyde de trioctylphosphine(TOPO), le dibutylbutylphosphonate ou le phosphate de tributyle.

5 Enfin, dans certains cas, il peut être avantageux d'incorporer à la phase organique un agent de modification choisi parmi des composés hydroxylés aliphatiques contenant plus de 4 atomes de carbone ou alkylaryliques contenant plus de 10 atomes de carbone. De préférence, on utilise pour ce faire un alcool aliphatique, de
10 préférence à 10 atomes de carbone ou un alkylphénol tel que le nonylphénol.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention on utilise une phase organique comprenant un extractant global des espèces précitées à partir des phases aqueuses acides du type
15 décrit plus haut qui est un acide di(alkylphényl)phosphorique substantiellement exempt du dérivé mono(alkylphényl)phosphorique et un solvant organique inerte du type décrit plus haut.

On utilisera plus particulièrement un acide dans lequel le
— radical alkyle est un radical aliphatique à chaîne droite ou
20 ramifiée contenant de quatre à douze atomes de carbone. De préférence, le radical alkyle est le radical octyle, plus particulièrement le radical 1,1,3,3-tétraméthylbutyle, de préférence en position 4. Bien entendu, au lieu d'un seul acide di(alkylphényl)-phosphorique on peut utiliser un de leurs mélanges.

25 Toujours dans le cas de ce même mode de réalisation particulier, la phase organique peut comprendre en outre un agent solvatant et/ou un agent de modification du même type que ceux décrits plus haut.

Les conditions d'emploi de ces composants de la phase orga-
30 nique sont décrites dans la demande de brevet européen 0026132.

La mise en contact de la phase aqueuse acide de départ avec la phase organique d'extraction se fait d'une manière connue en soi qui n'entre pas dans le cadre de l'invention.

La phase organique chargée en uranium, thorium, yttrium et
35 terres rares est alors mise en contact avec un diluant miscible au moins partiellement à cette phase.

On utilise de préférence un diluant facilement distillable ceci pour faciliter la séparation du mélange diluant phase orga-

nique après la séparation du précipité. En particulier les diluants à bas point d'ébullition conviennent bien au procédé de l'invention.

5 Selon un mode particulier de réalisation de l'invention, ce diluant est un éther.

Selon un autre mode de réalisation, le diluant est un alcool ou un polyol. On choisit notamment les alcools aliphatiques à chaîne courte, de préférence avec un nombre d'atomes de carbone inférieur ou égal à 6, notamment inférieur ou égal à 4.

10 Selon encore un autre mode de réalisation, on peut utiliser comme diluant un amide, de préférence un amide avec un nombre d'atomes de carbone inférieur ou égal à 6, plus particulièrement inférieur ou égal à 4.

On peut utiliser par exemple le diméthylformamide.

15 Selon une autre variante de l'invention, le diluant est un sulfoxyde tel que par exemple le diméthylsulfoxyde.

Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, on utilise comme diluant une cétone. Les cétones se révèlent particulièrement efficaces et permettent des précipitations quantitatives des espèces recherchées. On utilise de préférence une cétone aliphatique à chaîne courte en particulier avec un nombre d'atomes de carbone inférieur ou égal à 6. On peut employer, par exemple, l'acétone, la méthyl-éthylcétone, la diéthylcétone.

20 Il est bien sûr tout-à-fait possible d'utiliser un mélange des différents types de diluants décrits ci-dessus.

La quantité de diluant à utiliser peut varier dans des limites larges. On utilisera de préférence une quantité de diluant permettant d'obtenir un milieu homogène avec la phase organique et avec éventuellement la phase aqueuse de l'agent précipitant si celui-ci est utilisé sous forme d'une solution.

25 En ce qui concerne l'agent précipitant on peut utiliser par exemple l'ammoniaque ou les sels d'ammonium tels que le carbonate ou le bicarbonate d'ammonium.

De préférence, on utilise un fluorure. Comme fluorure, on peut citer par exemple le fluorure d'ammonium ou les fluorures des métaux alcalins. On peut aussi utiliser les fluorures des métaux alcalino-terreux, le fluorure d'hydrogène, les silico-fluorures. On

peut aussi citer l'acide fluosilicique.

Bien entendu, il est tout-à-fait possible d'utiliser un mélange de précipitants.

La quantité d'agent précipitant peut varier dans de larges
5 limites qui peuvent être fonction de la nature du diluant.

L'agent précipitant peut être introduit sous diverses formes notamment sous forme solide ou sous forme d'une solution plus ou moins concentrée. Dans le cas du fluorure d'ammonium par exemple et notamment en combinaison avec l'acétone comme diluant on peut
10 utiliser des solutions concentrées à 300-400 g/l.

Généralement, on met tout d'abord en contact la phase organique avec le diluant. On ajoute ensuite au milieu obtenu l'agent précipitant. Néanmoins, il est tout-à-fait possible de mettre en contact la phase organique simultanément avec le diluant et l'agent
15 précipitant ou même tout d'abord avec l'agent précipitant et ensuite le diluant.

On a pu noter par ailleurs qu'il pouvait être avantageux lors de ou après la mise en contact de la phase organique avec le diluant et l'agent précipitant d'ajouter de l'eau à la phase
20 liquide. Cette addition d'eau a généralement pour effet d'augmenter sensiblement la quantité d'espèces recherchées précipitées. Cet effet est particulièrement sensible dans le cas de l'emploi comme diluant de cétones et notamment de l'acétone.

Cette addition d'eau peut se faire à tout moment lors de la mise en contact de la phase organique avec le diluant et l'agent précipitant ou bien même avant cette mise en contact ou après celle-ci.

Cette eau peut être constituée par l'eau ou peut venir s'ajouter à l'eau qui aurait pu déjà ou qui pourrait ensuite être amenée
30 dans le milieu lors de l'utilisation d'un agent précipitant sous forme d'une solution.

La quantité d'eau ajoutée peut varier. Comme d'une manière générale et préférentielle on cherche à travailler dans un milieu homogène, la quantité maximale d'eau à ajouter dans ce cas est
35 celle au-delà de laquelle l'homogénéité du milieu n'est plus assurée.

On notera par ailleurs que si l'uranium ne se trouve pas dans la phase organique au degré d'oxydation IV mais au degré VI et si

l'on veut précipiter quantitativement celui-ci, il convient de préférence de le réduire préalablement. Cette réduction peut avoir lieu soit dans la phase organique soit dans le milieu phase organique-diluant. On peut utiliser tout réducteur convenable par exemple du fer métal, de l'aluminium, du zinc.

La température pour la mise en contact est généralement comprise entre la température ambiante, 20°C environ, et 40°C environ.

Le procédé de l'invention peut se dérouler en continu ou en discontinu. La mise en contact se fait dans des appareils connus.

La mise en contact de la phase organique, du diluant et de l'agent de précipitation donne donc lieu à l'apparition d'un précipité comprenant l'uranium, l'yttrium, le thorium et les terres rares. Ce précipité peut être facilement séparé par décantation ou filtration de la phase liquide et il constitue la production.

Les constituants de la phase liquide peuvent être séparés par lavage et distillation. On peut ainsi recycler le diluant et l'agent de précipitation.

Des exemples vont maintenant être donnés à titre illustratif.

EXEMPLE 1

On part d'un acide phosphorique de voie humide provenant d'un minéral de Floride dont les concentrations en uranium et en terres rares sont les suivantes : U 150 mg/l, Y_2O_3 75 mg/l, oxydes de terres rares 120 mg/l. On l'extrait avec le solvant suivant : DOPPA (acide di(octylphényl)phosphorique) 0,5 M, TOPO 0,125 M, Solvesso 300 g/l, kérosène dans un rapport de phase A/O = 5. On obtient un extrait contenant : U 540 mg/l, Y_2O_3 350 mg/l et oxydes de terres rares 300 mg/l.

On ajoute à 1 litre d'extrait, 1 litre d'acétone anhydre et 2 g de fer métal destiné à réduire U (VI) en U (IV) puis 5 minutes plus tard 90 cm³ d'une solution de fluorure d'ammonium à la concentration de 185 g/l. On observe la formation d'un précipité facile à séparer par décantation et filtration.

Le dosage de l'uranium, de l'yttrium et des terres rares dans la solution surnageante indique que le rendement de précipitation est supérieur à 98 % pour l'uranium, à 97 % pour l'yttrium, à 95 %

pour les terres rares.

La phase liquide séparée est ensuite soumise à une distillation à pression atmosphérique qui conduit en tête au mélange azéotropique eau-acétone recyclable et en pied à un mélange
5 biphasique constitué d'une part d'une solution de fluorure d'ammonium recyclable et d'autre part un solvant ayant la composition du solvant d'extraction et donc recyclable.

EXEMPLE 2

On part d'un acide phosphorique de voie humide provenant d'un
10 minéral du Maroc, et qui a été dopé en europium et thorium. Les concentrations dans cet acide sont les suivantes : U : 150 mg/l, Y_2O_3 : 68 mg/l, Eu_2O_3 : 50 mg/l, ThO_2 : 50 mg/l. On extrait l'acide avec le même solvant et dans les mêmes conditions que dans l'exemple 1.

15 On ajoute à un litre d'extrait 1 litre d'acétone anhydre et 2 g de fer en poudre puis 85 cm³ d'une solution de fluorure d'ammonium identique à celle de l'exemple 1. On recueille un précipité dont l'analyse montre que les rendements de précipitation sont les
— suivants : Eu_2O_3 : 90 %, ThO_2 supérieur à 95 %, Y_2O_3 supérieur à 97
20 %.

EXEMPLE 3

On part d'un acide phosphorique de voie humide obtenu à partir d'un minéral de Maroc présentant les concentrations suivantes : U : 148 mg/l, Y_2O_3 : 68 mg/l. On a ajouté de la poudre de fer à l'acide
25 à raison de 4 g par litre.

On extrait l'acide avec un solvant comprenant de l'OPPA 4 g/l en mélange avec du kérosène, dans un rapport de phase A/O = 5. On ajoute à 1 litre d'extrait, 2,75 litres d'acétone anhydre puis 80 ml d'une solution de fluorure d'ammonium du même type que précédemment.
30 On obtient un précipité. Les rendements de précipitation sont les suivants : U supérieur à 98 %, Y_2O_3 supérieur à 90 %.

EXEMPLE 4

Cet exemple montre les résultats obtenus en utilisant différents types de diluants sur une phase organique d'extraction de
35 composition suivante : DOPPA : 0,5 M, TOPO : 0,125 M, Solvesso : 300 g/l, kérosène, cette phase étant chargée à 2 g/l en Y_2O_3 .

Les résultats sont rassemblés dans le tableau ci-dessous.

	DILUANT	VOLUME (ml)	PHASE ORGANIQUE (ml)	NH ₄ F 10 M (ml) 370 g/l	RENDEMENT DE PRECIPITA- TION de Y ₂ O ₃
5	Alcool éthylique	20	10	0,5	> 96 %
	Alcool n-propylique	25	10	0,5	> 96 %
	Alcool isopropylique	25	10	0,5	> 96 %
	Méthyléthylcétone	25	10	0,5	> 96 %
10	Diéthyléther	20	10	0,3	90 %

EXEMPLE 5

15 Cet exemple montre les résultats obtenus en utilisant différents diluants le diméthylformamide (DMF) d'une part, le diméthylsulfoxyde (DMSO) en présence d'acétone d'autre part sur une phase organique d'extraction de composition suivante : DOPPA : 0,5 M, TOPO : 0,125 M, Solvesso (complément), cette phase étant chargée à

20 2 g/l en Y₂O₃.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau ci-dessous :

	DILUANT	VOLUME (ml)	TEMPE- RATURE (°C)	PHASE ORGANIQUE (ml)	NH ₄ F 10 M (ml)	RENDEMENT DE PRECIPITATION de Y ₂ O ₃
25	DMF	10	40°C	10	0,5	> 98 %
	DMSO	5				
	+		25°C	10	0,5	94 %
30	Acétone	5				

Bien entendu, l'invention n'est nullement limitée aux modes de réalisation décrits qui n'ont été donnés qu'à titre d'exemples. En particulier, elle comprend tous les moyens constituant des équivalents techniques des moyens décrits ainsi que leurs combinaisons si

35 celles-ci sont mises en oeuvre dans le cadre de la protection comme revendiquée.

REVENDICATIONS

1. Procédé de récupération globale des espèces uranium, yttrium, thorium et terres rares contenues dans une phase organique caractérisé en ce que l'on met en contact ladite phase organique avec au moins un diluant miscible au moins partiellement à cette phase et au moins un agent précipitant, ce par quoi on obtient au moins une phase liquide et un précipité comprenant les espèces précitées que l'on sépare ensuite de la phase liquide.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le diluant est une cétone, de préférence une cétone aliphatique à chaîne courte en particulier avec un nombre d'atomes de carbone inférieur ou égal à 6.

3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que la cétone est choisi dans le groupe comprenant l'acétone, la méthyl-éthylcétone, la diéthylcétone.

4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le diluant est un éther.

5. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le diluant est un alcool ou un polyol, notamment un alcool aliphatique à chaîne courte, de préférence avec un nombre d'atomes de carbone inférieur ou égal à 6, plus particulièrement inférieur ou égal à 4.

6. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le diluant est un amide de préférence avec un nombre d'atomes inférieur ou égal à 6, plus particulièrement inférieur ou égal à 4.

7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que l'amide est le diméthylformamide.

8. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le diluant est un sulfoxyde notamment le diméthylsulfoxyde.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'agent précipitant est l'ammoniaque ou un sel d'ammonium.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que l'agent précipitant est un fluorure.

11. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que le fluorure est choisi dans le groupe comprenant le fluorure

d'ammonium, les fluorures des métaux alcalins.

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'on réalise la mise en contact de la phase organique avec le diluant tout d'abord et on ajoute ensuite
5 l'agent précipitant.

13. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que lors ou après la mise en contact de la phase organique avec le diluant et l'agent précipitant, on ajoute de l'eau à la phase liquide.

10 14. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que lorsque l'uranium se trouve présent dans la phase organique au degré d'oxydation VI, on le réduit par addition d'un réducteur à la phase organique ou au mélange phase organique-diluant.

15 15. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la phase organique a été chargée en espèces précitées par mise en contact avec une phase aqueuse acide contenant lesdites espèces.

16. Procédé selon la revendication 15, caractérisé en ce que
20 la phase aqueuse acide précitée est soit un acide phosphorique brut de voie humide, soit la phase obtenue par traitement au moyen d'un acide minéral fort en solution aqueuse d'un phosphogypse résiduaire contenant lesdites espèces à l'état insoluble, soit enfin le raffinat aqueux de l'extraction aux solvants insolubles ou peu
25 solubles à l'eau d'un acide phosphorique brut de voie humide.

17. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que la phase organique précitée comprend au moins un élément choisi dans le groupe des esters alkylés, arylés, alkylarylés des acides phosphoriques, phosphiniques et
30 phosphoniques.

18. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 16, caractérisé en ce que la phase organique précitée comprend au moins un élément choisi dans le groupe des acides dialkylpyrophosphoriques, dialkyldiphosphoniques, dialkyldiphosphiniques.
35

19. Procédé selon la revendication 18, caractérisé en ce que la phase organique comprend l'acide octylpyrophosphorique.

20. Procédé selon l'une quelconque des revendications 17 à 19,

caractérisé en ce que la phase organique comprend en outre un solvant inerte choisi parmi des hydrocarbures aliphatiques comprenant l'heptane, l'hexane, le dodécane et des coupes pétrolières du type kérosène ; des hydrocarbures aromatiques comprenant le benzène, l'éthylbenzène, le toluène, le xylène et des coupes pétrolières aromatiques.

21. Procédé selon l'une quelconque des revendications 17 à 20 caractérisé en ce que la phase organique contient en outre un dérivé solvatant choisi parmi des oxydes de trialkylphosphine, des phosphinates d'alkyle, des phosphonates d'alkyle, des phosphates d'alkyle, et des alkylsulfoxydes.

22. Procédé selon l'une quelconque des revendications 17 à 21 caractérisé en ce que la phase organique contient un agent de modification choisi parmi des composés hydroxylés aliphatique contenant plus de 4 atomes de carbone ou alkylaryliques contenant plus de 10 atomes de carbone.

23. Procédé selon la revendication 17 et l'une quelconque des revendications 20 à 22 caractérisé en ce que la phase organique précitée comprend un acide di(alkylphényl)phosphorique substantiellement exempt du dérivé mono(alkylphényl)phosphorique dans lequel le radical alkyle est un radical aliphatique à chaîne droite ou ramifiée contenant de 4 à 12 atomes de carbone.

24. Procédé selon la revendication 23 caractérisé en ce que le radical alkyle est le radical octyl, notamment le radical 1,1,3,3 tétraméthylbutyle de préférence en position 4.



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

0116483

Numéro de la demande

EP 84 40 0014

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl. 3)
Y	US-A-2 882 123 (R.S. LONG) * Revendications; colonnes 6-7 *	1-24	C 22 B 3/00 C 22 B 59/00 C 22 B 60/02 C 01 F 15/00 C 01 F 17/00
Y	EP-A-0 015 589 (STAMICARBON) * Revendications *	1-3, 10-13	C 01 G 43/00
A	US-A-2 859 092 (R.H. BAILES) * Colonnes 7-8 *	1, 9-11	
A	US-A-2 866 680 (R.S. LONG) * Colonne 9 *	1, 5, 9-11	
A	US-A-4 180 545 (J.F. McCULLOUGH)		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl. 3)
A	US-A-4 243 637 (J.L. BRADFORD)		C 22 B C 01 G
A	US-A-4 316 877 (A.A. TUNICK)		
A	FR-A-2 396 803 (COGEMA)		
A	EP-A-0 015 811 (RHONE-POULENC)		
Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 08-03-1984	Examineur JACOBS J.J.E.G.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		& : membre de la même famille, document correspondant	

OE8 Form 1503.03.82



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

0116483

Numéro de la demande

EP 84 40 0014

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			Page 2
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl. 7)
A, D	EP-A-O 026 132 (RHONE-POULENC)		
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl. 7)
Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 08-03-1984	Examineur JACOBS J.J.E.G.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

OEBS Form 1503.03.82

THIS PAGE BLANK (USPTO)